

(19) Japanese Intellectual Property Office (JP)

(12) Laid-Open Publication (A)

(11) Laid-Open Publication No.: 55-78406

(43) Laid-Open Publication Date: June 13, 1980

(21) Application No.: 54-156287

(22) Application Date: December 1, 1979

(54) Title of invention:

CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION, PREPARING METHOD AND USE
THEREOF

CLAIM

A conductive polymer composition having a switching temperature T_s of not lower than 0°C and a PTC behavior, comprising:

 a polymer component having a specific resistance lower than $7 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ at a temperature between T_s and 40°C and at least 10% of crystallization degree; and

 a granular filler component made from carbon block dispersed in the polymer component and having a particle diameter D of $20\text{--}150$ milimicron and a surface area S (m^2/g), a ratio of S/D being not greater than 10.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-78406

⑬ Int. Cl.³
H 01 B 1/12
C 08 K 3/04

識別記号
C A M

厅内整理番号
6762-5E
7016-4J

⑭ 公開 昭和55年(1980)6月13日
発明の数 3
審査請求 未請求
(全 18 頁)

⑮ 電導性ポリマー組成物およびその製法ならびに用途

⑯ 特 願 昭54-156287

⑰ 出 願 昭54(1979)12月1日

優先権主張 ⑯ 1978年12月1日 ⑯ 米国(US)
⑯ 965343

⑱ 発明者 ピータ・バン・コニネンバーグ
アメリカ合衆国94303カリフォ
ルニア・バロ・アルト・コース
トランド・ドライブ739番

⑲ 発明者 アンドリュー・オウ
アメリカ合衆国94536カリフォ

ルニア・フレモント・ポートマツ
ク・リバー・プレイス34801番

クリス・ローエンダール

アメリカ合衆国94025カリフォ
ルニア・メンロパーク・アーノ
ルド・ウェイ768番

⑳ 出願人 レイケム・コーポレイション
アメリカ合衆国94025カリフォ
ルニア・メンロパーク・コンス
チューション・ドライブ300
番

㉑ 代 理 人 弁理士 青山葆 外2名
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

電導性ポリマー組成物およびその製法ならびに用途

2. 特許請求の範囲

1. 0 °C 以上のスイッチング温度 T_s を有し、 PTC 挙動を示す電導性ポリマー組成物において、 T_s および -40 °C の間の少くとも一温度において $7 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ より低い比抵抗を有し、

(1) 結晶化度が少くとも 10 % であるポリマー成分、および

(2) 该ポリマー成分に分散され、 20 ~ 150 ミリミクロンの粒径 D ならびに表面積 S (m^2/g) と D の比 S/D が 1.0 を越えない表面積 S を有するカーボンプラックから成る粒状充填材成分から成ることを特徴とする組成物。

2. 少くとも 1000 $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ のピーク比抵抗を有するものである特許請求の範囲第 1 項記載の組成成分。

3. 充填材成分の量が

$\frac{S}{D} \times \frac{\text{充填材成分体積}}{\text{ポリマー成分体積}}$ の値を 1 以下とするもので

ある特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の組成物。

4. 该値が 0.5 以下である特許請求の範囲第 3 項記載の組成物。

5. 組成物を外部加熱して、組成物の比抵抗が 100 $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ とピーク比抵抗の間になる温度で 25 時間保持することから成る熱劣化処理に付した後において、 (a) PTC 挙動を示し、 (b) T_s と -40 °C の間の少くとも一温度において、熱劣化処理前の同温度における比抵抗の 0.5 ~ 2 倍である比抵抗を有し、かつ (c) 少くとも 1000 $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ のピーク比抵抗を有する特許請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれかに記載の組成物。

6. 热劣化処理の後、 T_s と -40 °C の間の全温度において比抵抗が热劣化処理前の同温度における比抵抗の 0.5 ~ 2 倍である特許請求の範囲第 5 項記載の組成物。

7. 組成物に電流を 25 時間通じて 12 R 加熱す

(1)

(2)

～8項のいずれかに記載の組成物。

1.0. カーボンプラックのポリマー成分に対する体積割合が少くとも0.25である特許請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の組成物。

1.1. T_s と-40°Cの間の少くとも一温度において2 ohm·cm以下の比抵抗を有する特許請求の範囲第1～10項のいずれかに記載の組成物。

1.2. PTC要素および電源に接続でき、接続した際PTC要素に電流を通じる電極から成る電気装置において、PTC要素は、特許請求の範囲第1～11項のいずれかに記載のPTC電導性ポリマーを成形して得られたものであることを特徴とする装置。

1.3. ポリマー成分に充填材成分を分散させ、得られた分散物を成形することから成り、分散物の調製および成形時に用いられる全エネルギーが9.5～2,900 KJ·m·cc⁻¹であることを特徴とする特許請求の範囲第1～12項のいずれかに記載の電導性ポリマー成形品の製法。

1.4. 分散物の調製および溶融成形時に用いられ

(4)

る全エネルギーが9.5～97.0 KJ·m·cc⁻¹である特許請求の範囲第13項記載の製法。

1.5. 全エネルギーが9.5～48.5 KJ·m·cc⁻¹である特許請求の範囲第14項記載の製法。

1.6. 全エネルギーが9.5～24.0 KJ·m·cc⁻¹である特許請求の範囲第15項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、PTC電導性ポリマー組成物およびその製法ならびに用途に関する。

従来から、結晶性ポリマーに適当な量の微粉末電導性充填材を分散すれば電気伝導性を与えることができるることは知られている。ある種の電導性ポリマーはPTC (positive temperature coefficient、正温度係数) 動作として知られる性質を示す。これまで、PTCという語は種々の意味で用いられてきたが、本明細書においては「PTC動作を示す組成物」や「PTC組成物」という表現は、 R_{14} 値が少くとも2.5および R_{100} 値が少くとも10、さらに好ましくは R_{30} 値が少くとも6である組成物を表わすのに用いる。ここで、

(5)

R_{14} 値は14°C範囲における終りと始めの比抵抗の比、 R_{100} 値は100°C範囲における終りと始めの比抵抗の比および R_{30} 値は30°C範囲における終りと始めの比抵抗の比である。本明細書で用いられる「PTC要素」は、上述のPTC組成物で構成された要素を表わす。PTC要素（すなわちPTC組成物で構成された要素）の抵抗を温度に対して対数プロットすると、しばしば組成物が少くとも10の R_{100} 値を有する温度範囲の一部にわたって急激な変化が見られる。「スイッチング温度」（通常、 T_s と略記される）は、本明細書では傾きに急激な変化が見られる部分の両側にある実質的に直線である線を延長して得られる交点に対応する温度を表わす。「ピーク比抵抗」は、本明細書では T_s 以上で組成物が示す最大抵抗を表わし、「ピーク温度」は、組成物がピーク抵抗を有する温度を表わす。

電導性ポリマーに関する最近の研究は、たとえば米国特許第3,858,144号、西獨特許公開第P 2543314.1, P 2755077.2, P 2

(6)

字插入
字插入

7 5 5 0 7 6.1, P 2 8 2 1 7 9.9.4 および P 2 9 0 3 4 4 2.2 ならびに本出願と同時に出願された米国特許出願第 9 6 5,3 4 4 号および第 9 6 5,3 4 5 号に対応する出願に記載されている。

特に有用な既知の PTC 組成物は、カーボンプラックが分散されている結晶熱可塑性ポリマーから成るものである。使用されるポリマーは、ポリエチレンの様なポリオレフイン類およびオレフィンと極性コモノマーのコポリマーを包含する。一般に、組成物は T_g 以上の温度での安定性を増すために好ましくは室温での放射線照射により架橋されている。自己調整 (self-regulating) ヒーターに用いられる組成物は、室温において比較的高い比抵抗、通常少くとも 10^3 オームを有していなければならぬ。ところで、非常に低い比抵抗を有する PTC 瞬応性ポリマー組成物も重要な用途があることが知られているが、この様な組成物の調節には非常に重大な問題が伴う。たとえば、PTC 瞬応性ポリマー組成物の比抵抗を減少させる為に該組成物中の電導性充填材含量を増加させ

(7)

て測定される。表面積の値 S は周知の窒素吸着法により測定される。 D および S の測定の詳細についてはシュバード (Schubert)、フォード (Ford) およびリヨン (Lyon) 等、アナリシス・オブ・カーボン・プラック (Analysis of Carbon Black)、エンサイクロペディア・オブ・インダストリアル・ケミカル・アナリシス (Encyclopaedia of Industrial Chemical Analysis) 第 8 卷 179 頁 (1969)、ジョン・ワイラー・アンド・サン (John Wiley and Son) (ニューヨーク在) 刊を参照されたい。)。

また、ポリマーに対する充填材 (すなわち、カーボンプラックおよび組成物中に存在するすべての他の粒状充填材) の体積比は電気特性に重要な影響を及ぼし、この比は好ましくは S/D 比と関連した

$$\frac{S}{D} \times \frac{\text{充填材成分体積}}{\text{ポリマー成分体積}}$$

(以下、この値を S/D 体積比という)

が 1 以下、好ましくは 0.5 以下、より好ましくは

(9)

特開昭55-78406 (3)

るに従つて PTC 効果の強さが急速に減少することが見い出されている (たとえば、エム・ナーキス (M. Narkis) ら、ポリマー・エンジニアリング・アンド・サイエンス (Poly. Eng. and Sci.) 第 18 卷 649 頁 (1978 年) 参照。)。さらに、PTC 瞬応性ポリマー組成物を高温にさらすと比抵抗が急激に増すことも見い出されている (たとえば、ジエイ・メイヤー (J. Meyer)、ポリマー・エンジニアリング・アンド・サイエンス (Poly. Eng. and Sci.) 第 14 卷 706 頁 (1974 年) 参照。)。

本発明者らは、 0°C 以上のスイッチング温度 (T_s) を伴う PTC 挙動を示し、 $7 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を有し、かつ結晶性ポリマー成分に分散されたカーボンプラックから成る組成物を製造するには、ポリマー成分は少くとも 10% の結晶化度を有し、カーボンプラックは $2.0 \sim 1.50$ ミリミクロンの粒径 D を有し、表面積 S (m^2/g) と D の比 S/D が 1.0 を越えないことが必須であることを見い出した (ここで、結晶化度は X 線結晶学的

(8)

0.4 以下、特に 0.3 以下でなければならないことを見い出した。

本発明者らは、さらにカーボンプラックをポリマー中に分散させる際および組成物を成形する際に消費される仕事が組成物の電気特性に重大な影響を有しており、これらの工程で消費される仕事は $9.5 \sim 2900 \text{ kp} \cdot \text{m} \cdot \text{cc}^{-1}$ ($1 \sim 300 \text{ hp} \cdot \text{hr} \cdot \text{ft}^{-3}$) が好ましく、さらに $9.5 \sim 970 \text{ kp} \cdot \text{m} \cdot \text{cc}^{-1}$ 、特に $9.5 \sim 485 \text{ kp} \cdot \text{m} \cdot \text{cc}^{-1}$ 、最も $9.5 \sim 240 \text{ kp} \cdot \text{m} \cdot \text{cc}^{-1}$ が好ましいことを見い出した。もし、仕事消費が大きすぎると組成物は T_s 以下の温度で高すぎる比抵抗を有し、かつ/または高温で劣化させた場合の電気安定性が不充分となる傾向にある。一方、仕事消費が小さすぎると組成物の PTC 挙動が不満足なものとなる。

本発明で用いられるポリマー成分は、単一ポリマーまたは二種もしくはそれ以上の異種ポリマーの混合物であつて、結晶化度が好ましくは 20% 以上、特に 40% 以上のものである。好ましいポリマーとしては、ポリオレフイン類、特に 1 種また

(10)

はそれ以上のエーオレフインのポリマー、たとえばポリエチレン、ポリプロピレンおよびエチレン／プロピレンコポリマー；1種またはそれ以上のエーオレフイン（たとえばエチレン）と1種またはそれ以上の極性コモノマー（たとえば酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸エチルならびにアクリル酸メチル）とのコポリマー；ポリアリーレン類、たとえばポリアリーレンエーテルケトンならびにスルホンおよびポリフェニレンスルフイド；ポリラクトンを含むポリエステル類、たとえばポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリカプロラクトン；ポリアミド類；ポリカーボネート類およびフルオロカーボンポリマー類、すなわち少くとも10質量%、好ましくは20質量%のフッ素を含有するポリマー類、たとえばポリビニリデンフルオリド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化エチレン／プロピレンコポリマーおよびエチレンとフッ素含有コモノマー（たとえばテトラフルオロエチレン）要すれば第三のコモノマーから成るコポリマーが挙げら

(11)

ミクロン以下のカーボンプラックを用いるのが好ましい。

組成物中のカーボンプラックの量は、組成物が7 ohm·cm以下、好ましくは5 ohm·cm以下、より好ましくは2 ohm·cm以下、特に2 ohm·cm以下の比抵抗を-40°C-Tの温度、好ましくは20°Cで有する範囲でなければならない。この様な比抵抗を所望のPTC挙動と共に得る為に必要な量は、ポリマー成分、カーボンプラックならびに存在する他の粒状充填材および組成物の調製ならびに成形方法に依存する。カーボンプラックのポリマー成分に対する体積比は、一般に少くとも0.15、好ましくは少くとも0.25であるが、実質的により多く、たとえば少くとも0.40または0.50にすることができる。

組成物にはカーボンプラックに加えて他の粒状充填材、たとえば非導性無機または有機充填材（たとえば、酸化亜鉛、三酸化アンチモンまたは粘土）などを含有させることができる。本明細書では「充填材成分」とは、組成物中のすべての粒

(12)

れる。就中、ポリエチレンの混合物、特に高密度ポリエチレンおよびエチレンと極性コモノマー、好ましくはアクリル酸とコポリマーを用いれば優れた結果が得られる。特に好ましいポリマー成分は、高密度ポリエチレン25~75質量%およびエチレン／アクリル酸コポリマー2~75質量%から成り、コポリマー中にアクリル酸を好ましくは4~10質量%含むものである。

比較的結晶化度の低いポリマーを用いた場合、強いPTC効果を得るには比較的粒径が大きく、比較的S/D値が低いカーボンプラックを用いるのが好ましい。けれども、多くのポリマーでは、粒径20~75ミリミクロンのカーボンプラックで満足すべき結果が得られる。カーボンプラックの粒径は30ミリミクロンより大きいことが好ましく、特に結晶化度が40%以下のポリマーの場合には60ミリミクロン以上が好ましい。カーボンプラックの粒径が大きくなるにつれて、PTC挙動を満足させながら比抵抗の低い組成物を得るのはより困難になる。そこで、粒径約100ミリ

(13)

状充填材をいう。充填材成分は好ましくは酸化防歯剤または組成物を劣化（たとえば熱-酸化劣化）に対して安定化する他の添加物を含有する。この様な添加物の量は、ポリマー質量を基準にして、一般に0.005~1.0、好ましくは0.5~4質量%である。好ましい添加剤としては有機酸化物、たとえば米国特許第3,986,981号（発明者：リヨンズ（Lyons））に開示されているヒンダード・フェノール（hindered phenol）および商品名イルガノックス（Irganox）としてチバ・ガイギー（Ciba Geigy）により製造されているヒンダード・フェノールが挙げられる。酸化防止剤の選択はポリマーに依存していることはもちろんであるが、ポリマーの酸化防止剤として一般に有用である物質のいくつかは、組成物の電気的性質を、高温にさらした場合に不安定化することにも注意しなければならない。

組成物を架橋しなければならない場合には、組成物に、加熱により分解して架橋点を開始する化合物または組成物の放射線照射により架橋

4月開除

(14)

を開始する化合物を加えることもできる。

本発明の組成物は、少くとも $1000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、好みしくは少くとも $5000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、より好みしくは少くとも $10000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、特に少くとも $50000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ のピーク比抵抗を有していなければならぬ。さらに、組成物を、外部加熱することによりその比抵抗が $100 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ とピーク比抵抗の間にある温度で 25 時間保つことから成る熱劣化処理に付した後において、該組成物が、

(a) P T C 勉強を示し、かつ

(b) T_s と -40°C の間の少くとも一温度、好みしくは T_s と -40°C の間の全温度における比抵抗が熱劣化前の組成物の同温度における比抵抗の 0.5 ~ 2 倍である

ことが好みしい。

組成物がこれらの性質を、前述の熱劣化処理を 40 時間、特に 5.0 時間行なつた後にも有していることがより好みしい。加えて、この様な熱劣化処理の後も、組成物のピーク比抵抗が少くとも $1000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、好みしくは少くとも $5000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ と

四

とも $1000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、好みしくは少くとも $5000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、より好みしくは少くとも $10000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、特に少くとも $50000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ であることが好みしい。

ポリマー成分に充填材成分を分散させる方法および得られた分散物を成形する方法としては、いずれの方法も採用することができる。現在最も実際に有用な方法は、固体ポリマーおよび充填材成分を機械的な剪断工程（および要すれば外部加熱）にかけることによりポリマーを溶融して溶融ポリマー中に充填材を分散させる方法である。分散は、たとえばパンパリーミキサー、ロールミルまたは单葉もしくは複葉押出機により行うことができる。分散物は、直接所望の形状に押出成形することができ、またミキサーから通常の方法で取り出し、小片に切断した後、たとえば押出成形、モールディング、シンタリングなどにより溶融成形することができる。この分散および成形工程における総計の仕事消費は、前述の制限の範囲内でなければならない。カーボンブラックは、実質的に

より好みしくは少くとも $10000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、特に少くとも $50000 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ であることが好みしい。

前述の劣化処理は受動的な処理であるが、満足すべき抵抗安定性を示す組成物のあるものは、活性状態、すなわち $I^2 R$ 加熱による高温において劣化された時、比較的迅速に性能低下を起す。従つて、組成物が、その中を流れる電流により $I^2 R$ 加熱されて 25 時間 T_s と $(T_s + 50)^\circ\text{C}$ の間の温度に保持される電圧劣化処理に付した後において、

(a) P T C 勉強を示し、かつ

(b) T_s と -40°C の間の少くとも一温度、好みしくは T_s と -40°C の間の全温度における比抵抗が電圧劣化前の組成物の同温度における比抵抗の 0.5 ~ 2 倍である

ことが好みしい。

組成物がこれらの性質を、前述の電圧劣化処理を 40 時間、特に 5.0 時間行なつた後にも有していることがより好みしい。加えて、この様な電圧劣化処理の後も、組成物のピーク比抵抗が少なく

四

均一な電気的性質を有する組成物を与える様に充分分散されなければならないし、また、ある程度までは仕事消費が増加することによりさらに強い P T C 勉強を示す組成物が得られる。けれども、仕事消費が大きすぎると、高温で劣化させた場合電気的に不安定な組成物かつ／または T_s 以下の温度で高すぎる比抵抗を有する組成物しか得られない。

本発明は、本発明の組成物を成形して得られる P T C 要素からなる電気装置、特に回路制御装置を包含するものである。

次に実施例を示し、本発明を更に詳しく説明する。各実施例について、第 1 ~ 4 表にまとめてある。

第 1 表には、各試料に用いられた成分および製造方法が示されている。第 1 表では、ポリマーは型、商品名、結晶の融点 (T_M) および結晶化度 (%) ならびに組成物中の質量割合により表示されている。型の欄で用いられている略号は次の通りである：

四

H D P E 高密度ポリエチレン
 L D P E 低密度ポリエチレン
 M D P E 中密度ポリエチレン
 E A A エチレン/アクリル酸コポリマー
 P P ポリプロピレン
 P V F₂ ポリビニリデンフルオリド
 P B ポリ-1-ブテン
 F E P フッ素化エチレン/プロピレンコポリマー

実施例 16, 51-61, 72, 73 および 78 では、第1表に示したポリマーに加えて次表のポリマー成分が含まれている。

実施例	型	名 称	T _g (℃)	結晶割合 (%)	割合 (wt%)
16	EAA	EAA 449	106	10~30	3.00
51, 52	PP	PROFAX 8523	165	30~60	3.69
53, 54	EAA	SURLYN 1652	102	10~30	28.23
55, 56	EAA	EAA 455	106	10~30	3.00
57	PP	PROFAX 8623	165	30~60	31.4
58, 59	PB	NITRON 100	124	30~55	30.4
60, 61	FEP	FEP 100	275	40	30.6
72, 73	RUBBER	VITON A-HV	-	-	6.0
78	EAA	EAA 449	106	10~30	30.0

第1表のこれら実施例の型の欄において「PLU S」とあるのは、上述の添加成分が存在することを意味する。

第1表には、さらに使用されたカーボンブラックが、商品名、粒径(D)(ミクロン)、表面積(S)(m²/g)および組成物中の重量%により表示されている。また、S/D比も与えられている。さらに、ポリマーに対するカーボンブラックの体積比(CB/POLY比)も示されている。

第1表には、ポリマーおよびカーボンブラックに加えて存在するすべての物質が示されている。これらの添加物は、型および名称ならびに組成物中の重量%により表示されている。この型の欄で用いられている略号は次の通りである：

A O 酸化防止剤、使用される酸化剤は、
 名称の欄に特記されていない限り4,
 4'-チオビス(3-メチル-6-
 -ブチルフェノール)(平均重合度
 3~4)(米国特許第3,986,981号参
 照)である。

C X A 架橋剤
 Acid 受取剤
 X L A 架橋剤
 F R 防炎剤
 名称の欄で用いられている略号は次の通りである：

130XL 過酸化物架橋剤(ルバーコ(Luperco)
 130XL)

ARD アジエライト(Agerite)樹脂D

CaCO₃ 炭酸カルシウム

イルガノツクス テトラキス(メチレン(3,5-ジ-
 1010 1-ブチル-4-ヒドロキシヒド-
 ロシンナメート)メタン

T A I C トリアリルイソシアヌレート

サントバーア 2,5-ジ-1-アミルヒドロキノン
 (Santovar)

デクロラン アカクロロビフェノール
 (Dechloran)

Sb₂O₃ 三酸化アンチモン

第1表には、さらに各成分の混合および成形に

用いられた特定の製法、工程温度(℃)、工程時間(min)および製造中に用いられた全エネルギー量(Kg·m·cc⁻¹)(Shear History)が示されている。製法の欄で用いられている略号は次の通りである。

B A N：適量の各成分(たとえば、実施例1 Aおよび1 Bでは、高密度ポリエチレン1504.8 g、カーボンブラック1208.4 gおよび酸化防止剤228.8 g)を、水冷ロータ付水蒸気加熱パンパリー-ミキサー中、流動温度で5分間混合する。混合物をミキサーから取り出し、冷却した後、小片に切断する。切断した混合物の一部を180℃、70 kPa/cm²の圧で5分間圧縮成形して厚さ約0.1 cmの平板に加工する。2.5×3.75 cmの長方形試料を該平板から切り出す。これらの実施例では、試料を放射線照射する。該圧は第1段に示されており、詳細は後述する。一定の照射量の照射を受けた試料は架橋する。次に、0.6×2.5 cmの帯状に銀-エポキシ組成物(エレクトロダグ(Electrodag)504)を試料の各端に塗布して

銀電極を形成する。試料を外部加熱により160℃で15分間保つて熱処理を行う。次いで、1℃/分の割合で室温まで冷却する。

M I L L：適量の各成分を電気的に加熱した7.6 cmのロールミルにより流動温度で混合する。混合物をミルからシートに形成し、冷却した後、小片に切断する。切断混合物の一部を、適温、70 kPa/cm²の圧で3分間圧縮成形して厚さ約0.06 cmの平板に加工する。2.5×3.75 cmの長方形試料を平板から切り出す。特記されている場合には放射線照射した後、B A N法と同様にして銀電極を形成する。次いで、試料を外部加熱により(T_H+30)℃で15分間保つて熱処理する。この後、1℃/分の割合で室温まで冷却する。

B R A：適量の各成分を逆回転式複葉ミキサー(ブレベンダー・プラストグラフ(Brabender Plastograph))により混合し、混合物を押し出して塗り物とする。これを冷却した後、小片に切断する。この後、M I L L法と同様にして切断混合物から試料を製造した。

(24)

第1表には、放射線照射により架橋された試料に対する放射線量も示されている。放射線量が20 Mradの場合、まず一方の側から10 Mrad照射し、次いで、他方から10 Mrad照射する。実施例13および76では、200℃で12分間加熱して試料の架橋を行なつた。

第2表には、各試料の

$\frac{S}{D} \times \frac{\text{充填材成分体積}}{\text{ポリマー成分体積}}$ で示される値および比抵抗

/温度特性値が示されている。第2表に示された比抵抗は、外部加熱して室温から1℃/分の割合で昇温する間に測定された抵抗から計算されたものである。第2表で用いられている略号は次の通りである。

ρ_{20} (ohm·cm) 20℃での比抵抗

ρ_p (ohm·cm) ピーク比抵抗

T_{2x} (℃) 比抵抗が20℃の比抵抗の2倍になる温度

T_s (℃) スイッチング温度

T_p (℃) ピーク温度

第3表には、多段の試料について、高温における熱劣化の比抵抗に対する効果が示されている。第3表の初期性能の欄には、第2表のデータを得る為に1℃/分の割合で外部加熱した後、20℃に冷却した試料の比抵抗(ρ_{20})および再び1℃/分で加熱した際のピーク比抵抗(ρ_p)が示してある。次いで、試料を室温まで冷却し、第3表に示す温度Tまで再加熱して測定した。同温度Tにおける比抵抗が ρ_T の欄に示されている。試料をこの温度Tで52または73時間保存し、2時間後、9時間後ならびに27時間後および73時間処理した試料では46時間後に試料を20℃まで冷却し、温度Tに再加熱する前に比抵抗を測定した。各時間劣化した後の20℃における試料の比抵抗を各時間欄に示す。同時に20℃における比抵抗の変化率、すなわち($\rho - \rho_{20}/\rho$)×100も同欄に示す。

第4表には、高温における電圧劣化の比抵抗に対する効果を示す。これらの試料は、示された実施例の切断混合物の一部を取り出し、温度180℃

(25)

(26)

て、圧力7.0 kPa/cm²で5分間圧縮して0.2 cm厚の平板に成形した後、平板から直径1.9 cmの円盤を切り出し、各円盤表面に、ニッケルメッキ鋼の展開金網を直径1.9 cmの円形に切り出したものをモールドして電極を形成し、次いで、20 Mradで照射した後、20 AWGリード線を電極に取り付けて製造する。試料は、外部加熱して($T_{\text{g}} + 30$)℃で15分間保つて熟処理した後、1℃/分の割合で室温まで冷却する。そして、20℃で試料の比抵抗を測定する。次に、装置のリード線を種々の電圧の交流電源に接続する。電源の電圧は、装置を電源に初めてまたは再び接続する時、最初の30秒間は30～35Vに保ち、次いで2分間にわたり120Vまで昇電圧する時以外は120Vに保たれる。試料はこの様な条件下に30または50時間劣化されるが5、10、20または30時間後には20℃に冷却され、電圧を再び加える前に比抵抗を測定する。これらの条件により示された時間劣化処理した後の20℃における試料の比抵抗を、比抵抗の変化率と共に欄に示す。

(27)

(28)

第1表

実施例	型	商品名	ポリマー			カーボンブラック					充填材 (ポリマー)	充填材 型	充填材 名称	割合 (Wt%)	製造条件				
			T _M (℃)	結晶化度 (%)	割合 (Wt%)	商品名	D (μ)	S (%)	S/D	割合 (Wt%)					工程温度 (℃)	工程時間 (Min)	全エネルギー (k _{cal} ·m ⁻² ·cm ⁻¹)	放照 線量 (Mrad)	
1A	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	66.0	UNITED SL-90	9.0	2.4	0.27	53.0	.43	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
1B	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	66.0	UNITED SL-90	9.0	2.4	0.27	53.0	.43	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
2	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	70.0	MOGUL L	2.4	138	5.75	30.0	.23	-	-	-	MILL	190	5	5.8	0
3	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	70.0	MOGUL L	2.4	138	5.75	30.0	.23	-	-	-	MILL	190	5	5.8	20
4	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	54.5	STERLING R	7.5	2.5	0.34	44.6	.44	AO		0.9	MILL	190	5	5.8	0
5	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	54.5	STERLING R	7.5	2.5	0.34	44.6	.44	AO		0.9	MILL	190	5	5.8	20
6	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	64.4	RECAL 300	2.5	9.4	3.76	34.7	.29	AO		0.9	MILL	190	5	5.8	0
7	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	64.4	RECAL 300	2.5	9.4	3.76	34.7	.29	AO		0.9	MILL	190	5	5.8	20
8	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	59.4	STATEX 550	4.7	4.0	0.86	39.6	.36	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
9	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	59.4	STATEX 550	4.7	4.0	0.86	39.6	.36	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
10	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	64.4	CONTINEX HAF	2.8	8.6	3.07	34.7	.29	AO		0.9	MILL	190	5	5.8	0
11	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	66.0	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	34.0	.28	-	-	-	MILL	190	5	5.8	20
12	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	60.8	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	37.3	.33	AO		1.9	MILL	190	5	5.8	20

(29)

(第1表(つづき))

実施例	型	商品名	ポリマー			カーボンプラック				体積比 充填材 (ホリヤー)	充填材		製造条件						
			T _M (℃)	結晶化度 (%)	割合 (Wt%)	商品名	D (μ)	S (%)	S/D		型	名称	割合 (Wt%)	製法	工場温度 (℃)	工場時間 (Min)	全エネルギー (Kg·m ⁻²)	放照 線量 (Mrad)	
13	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	59.6	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	36.5	.3.3	AO CXA	ARD 130XL	1.9	MILL	190	5	5.8	0
14	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	46.0	UNITED SL-90	9.0	2.4	0.27	54.0	.6.3	-	-	-	MILL	190	5	5.8	0
15	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	46.0	UNITED SL-90	9.0	2.4	0.27	54.0	.6.3	-	-	-	MILL	190	5	5.8	20
16	HDPE (Plus)	MARLEX 6003	135	70-90	24.0	FURNEX 766	6.0	3.0	0.50	44.0	.4.3	AO		2.0	MILL	190	5	5.8	20
17	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	64.3	SHAWHIGAN	4.2	6.4	1.5	34.7	.2.9	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
18	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	64.3	SHAW	4.2	6.4	1.5	34.7	.2.9	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
19	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	61.4	STATEX 160	1.9	14.6	7.68	37.6	.3.3	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
20	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	61.4	STATEX 160	1.9	14.6	7.68	37.6	.3.3	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
21	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	67.3	CONDUCTEX SC	1.7	200	11.7	31.7	.2.5	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
22	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	67.3	CONDUCTEX SC	1.7	200	11.7	31.7	.3.7	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
23	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	58.2	STATEX G	6.8	3.2	0.47	40.0	.3.7	AO		1.8	BRA	225 at 120 rpm	6	430	0
24	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	58.2	STATEX G	6.8	3.2	0.47	40.0	.3.7	AO		1.8	BRA	225 at 120 rpm	6	430	20
25	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	58.2	STATEX G	6.8	3.2	0.47	40.0	.3.7	AO		1.8	BRA	225 at 60 rpm	4	145	0

(30)

(第1表(つづき))

実施例	型	商品名	ポリマー			カーボンプラック				体積比 充填材 (ホリヤー)	充填材		製造条件						
			T _M (℃)	結晶化度 (%)	割合 (Wt%)	商品名	D (μ)	S (%)	S/D		型	名称	割合 (Wt%)	製法	工場温度 (℃)	工場時間 (Min)	全エネルギー (Kg·m ⁻²)	放照 線量 (Mrad)	
26	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	58.2	STATEX G	6.8	3.2	0.47	40.0	.3.7	AO		1.8	BRA	225 at 60 rpm	4	145	20
27	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	65.4	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	33.7	.2.8	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
28	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	65.4	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	33.7	.2.8	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
29	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	58.0	STERLING V	5.0	3.6	0.72	41.0	.3.8	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
30	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	58.0	STERLING V	5.0	3.6	0.72	41.0	.3.8	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
31	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	64.0	CONTINEX 785	6.0	3.1	0.52	35.0	.2.9	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
32	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	64.0	CONTINEX 785	6.0	3.1	0.52	35.0	.2.9	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
33	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	63.0	UNITED 650	6.6	3.6	0.55	36.0	.3.1	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
34	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	63.0	UNITED 650	6.6	3.6	0.55	36.0	.3.1	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
35	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	58.0	UNITED 660	6.8	3.6	0.53	41.0	.3.8	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	2
36	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	58.0	UNITED 660	6.8	3.6	0.53	41.0	.3.8	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	0
37	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	24.0	STATEX MT	250	1.0	0.04	75	1.6.7	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20
38	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	24.0	STATEX MT	250	1.0	0.04	75	1.6.7	AO		1.0	MILL	190	5	5.8	20

(31)

実施例	ポリマー				カーボンブラック					体积比	充填材		製造条件						
	型	商品名	T _M (℃)	結晶化度(%)	割合(Wt%)	商品名	D(μ)	S(%)	S/D	割合(Wt%)	充填材 割合 (Wt%)	型	名称	割合(Wt%)	製法	工程温度(℃)	工程時間(Min)	全エネルギー(㎉·m·℃ ⁻¹)	放照量(Mrad)
39	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	52.5	FURNEX 765	6.0	3.0	0.5	45.5	.46	AO		2.0	BAN	180	3	153	0
40	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	52.5	FURNEX 765	6.0	3.0	0.5	45.5	.46	AO		2.0	BAN	180	3	153	20
41	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	58.8	FURNEX 765	6.0	3.0	0.5	39.2	.36	AO		2.0	MILL	190	5	58	20
42	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	60.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.5	40.0	.36	-	-	-	MILL	190	5	58	20
43	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	65.0	MONARCH 1300	1.3	5.60	43	35.0	.29	-	-	-	MILL	190	5	58	0
44	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	65.0	MONARCH 1300	1.3	5.60	43	35.0	.29	-	-	-	MILL	190	5	58	20
45	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	63.0	MONARCH 1300	1.3	5.60	43	34.0	.29	AO		3.0	MILL	190	5	58	0
46	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	63.0	MONARCH 1300	1.3	5.60	43	34.0	.29	AO		3.0	MILL	190	5	58	20
47	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	85.0	KETJEN EC	3.0	1000	33.3	15.0	.09	-	-	-	MILL	190	5	58	0
48	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	85.0	KETJEN EC	3.0	1000	33.8	15.0	.09	-	-	-	MILL	190	5	58	20
49	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	82.5	KETJEN EC	3.0	1000	33.3	14.6	.09	AO		2.9	MILL	190	5	58	0
50	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	82.5	KETJEN EC	3.0	1000	33.3	14.6	.09	AO		2.9	MILL	190	5	58	20
51	HDPE (Plus)	MARLEX 6003	135	70-90	21.1	FURNEX 765	6.0	3.0	0.5	40.0	.35	AO		2.0	BAN	200	3	3	0

(82)

(第1表(つづき))

実施例	ポリマー				カーボンブラック					体积比	充填材		製造条件						
	型	商品名	T _M (℃)	結晶化度(%)	割合(Wt%)	商品名	D(μ)	S(%)	S/D	割合(Wt%)	充填材 割合 (Wt%)	型	名称	割合(Wt%)	製法	工程温度(℃)	工程時間(Min)	全エネルギー(㎉·m·℃ ⁻¹)	放照量(Mrad)
52	HDPE (Plus)	MARLEX 6003	135	70-90	21.1	FURNEX 765	6.0	3.0	0.5	40.0	.35	AO		2.0	BAN	200	3	3	20
53	LDPE (Plus)	DYNH-1	109	40-60	22.67	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	47.0	.48	AO		2.0	BAN	180	3	116	0
54	LDPE (Plus)	DYNH-1	109	40-60	22.67	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	47.0	.48	AO		2.0	BAN	180	3	116	20
55	MDPE (Plus)	GULF 2604	118	50-60	24.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	44.0	.43	AO		2.0	BAN	180	3	116	0
56	MDPE (Plus)	GULF 2604	118	50-60	24.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	44.0	.43	AO		2.0	BAN	180	3	116	20
57	HDPE (Plus)	MARLEX 6003	135	70-90	32.4	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	34.3	.28	AO		1.9	MILL	190	5	58	20
58	HDPE (Plus)	MARLEX 6003	135	70-90	30.4	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	37.3	.28	AO		1.9	MILL	190	5	58	0
59	HDPE (Plus)	MARLEX 6003	135	70-90	30.4	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	37.3	.28	AO		1.9	MILL	190	5	58	20
60	HDPE	ALATHON 7040	135	70-90	34.7	UNITED SL-90	9.0	2.4	0.27	34.7	.38	-	-	-	MILL	190	5	58	0
61	HDPE	ALATHON 7040	135	70-90	34.7	UNITED SL-90	9.0	2.4	0.27	34.7	.38	-	-	-	MILL	190	5	58	20
62	MDPE	GULF 2604	118	50-60	52.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	46.0	.46	AO		2.0	BAN	180	3	97	0
63	MDPE	GULF 2604	118	50-60	52.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	46.0	.46	AO		2.0	BAN	180	3	97	20
64	EAA	EAA 455	108	10-30	47.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	51.0	.58	AO		2.0	BAN	160	3	87	0

(83)

(第1表(つづき))

実施例	ポリマー				カーボンプラック				体積比 (充填材 ボリューム)	充填材		製造条件						
	型	商品名	T _M (℃)	結晶化度 (Wt%)	割合 (Wt%)	商品名	D (μ)	S (%)	S/D (Wt%)	割合 (Wt%)	型	名称	割合 (Wt%)	製法	工程 温度 (℃)	工程 時間 (Min)	全エネルギー ギー量 (k _e ·m ² ·℃ ⁻¹)	放照 強度 (Mrad)
65	EAA	EAA 455	106	10-30	47.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	51.0	.5-8	AO	2.0	BAN	160	3	8.7	20
66	HDPE	ALATHON 7030	106	10-30	53.2	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	44.0	.4-4	AO	2.0	MILL	190	5	5.8	0
67	HDPE	ALATHON 7030	106	10-30	53.2	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	44.0	.4-4	AO	2.0	MILL	190	5	5.8	20
68	LDPE	DYNH-1	109	40-60	52.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	47.0	.4-6	AO	1.0	MILL	135	3	3.8	0
69	LOPE	DYNH-1	109	40-60	52.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	47.0	.4-6	AO	1.0	MILL	135	3	3.8	20
70	PP	PROFAX 6523	165	30-60	52.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	47.0	.4-5	AO	1.0	MILL	185	3	3.8	0
71	PP	PROFAX 6523	165	30-60	52.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	47.0	.4-5	AO	1.0	MILL	185	3	3.8	20
72	PVF ₂ (Plus)	KYNAR 461	165	40	72.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	20.0	.5-9	Acid C ₆ H ₅ CO ₂	2.0	BRA	220	3	7.7	0
73	PVF ₂ (Plus)	KYNAR 461	165	40	72.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	20.0	.5-9	Acid C ₆ H ₅ CO ₂	2.0	BRA	220	3	7.7	20
74	ESTER	PCL 700	61	40	56.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	42.0	.4-6	AO	2.0	BAN	100	3	7.7	0
75	ESTER	PCL 700	61	40	56.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	42.0	.4-6	AO	2.0	BAN	100	3	7.7	20
76	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	60.8	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	37.3	.3-3	CXA 30XL	1.9	MILL	190	5	5.8	0
77	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	61.4	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	37.6	.3-3	AO	1.0	MILL	190	5	5.8	20

(84)

(第1表(つづき))

実施例	ポリマー				カーボンプラック				体積比 (充填材 ボリューム)	充填材		製造条件							
	型	商品名	T _M (℃)	結晶化度 (Wt%)	割合 (Wt%)	商品名	D (μ)	S (%)	S/D (Wt%)	割合 (Wt%)	型	名称	割合 (Wt%)	製法	工程 温度 (℃)	工程 時間 (Min)	全エネルギー ギー量 (k _e ·m ² ·℃ ⁻¹)	放照 強度 (Mrad)	
78	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	24.0	FURNEX 765	6.0	3.0	0.50	44.0	.4-3	AO	2.0	ZSK	190	3	41.5	20	
79	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	61.4	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	37.6	.3-3	AO	1.0	MILL	190	5	5.8	20	
80	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	75.0	XC-72	3.0	25.4	8.4	25.0	.1-8	-	-	MILL	190	5	5.8	20	
81	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	74.3	XC-72	3.0	25.4	8.4	24.8	.1-8	AO	0.9	MILL	190	5	5.8	20	
82	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	60.2	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	36.9	.3-3	XLA	TAIC	2.9	MILL	190	5	5.8	20
83	HDPE	MARLEX 6003	135	70-90	59.0	STERLING SO	4.1	4.2	1.02	36.0	.3-3	XLA	TAIC	2.9	MILL	190	5	5.8	20
84	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	60.0	STERLING V	5.0	3.6	0.69	40.0	.3-6	-	-	MILL	190	5	5.8	20	
85	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	60.0	STERLING V	5.0	3.6	0.69	40.0	.3-6	-	-	MILL	190	5	5.8	0	
86	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	60.0	VULCAN 3	2.8	8.0	2.86	40.0	.3-6	-	-	MILL	190	5	5.8	20	
87	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	60.0	VULCAN 3	2.8	8.0	2.86	40.0	.3-6	-	-	MILL	190	5	5.8	0	
88	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	70.0	VULCAN XC-72	3.0	25.4	8.4	30.0	.2-3	-	-	MILL	190	5	5.8	0	
89	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	70.0	VULCAN XC-72	3.0	25.4	8.4	30.0	.2-3	-	-	MILL	190	5	5.8	20	
90	HDPE	ALATHON 7040	135	70-90	50.0	UNITED SL-90	9.0	2.4	0.27	50.0	.5-3	-	-	MILL	190	5	5.8	0	

(85)

(第1表のつづき)

実施例	ポリマー				カーボンブラック				体積比	充填材			製造条件						
	型	商品名	T _M (℃)	結晶化度(%)	割合(Wt%)	商品名	D(μ)	S(%)	S/D	充填材 ポリマー	型	名称	割合(Wt%)	製法	工場温度(℃)	工場時間(Min)	全エネルギー ギー仕 (Kg·m·℃ ⁻¹)	放照 時間 (Mrad)	
91	HDPE	ALATHON 7040	135	70-90	50.0	UNITED SL-90	90	24	0.27	50.0	-	-	-	-	MILL	190	5	5.8	20
92	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	46.0	UNITED SL-90	90	24	0.27	54.0	-	-	-	-	MILL	190	5	5.8	0
93	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	46.0	UNITED SL-90	90	24	0.27	54.0	-	-	-	-	MILL	190	5	5.8	20
94	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	62.2	VULCAN 3	28	80	2.86	19.5	-	-	-	-	MILL	190	5	5.8	0
95	HDPE	ALATHON 7030	135	70-90	62.2	VULCAN 3	28	80	2.86	19.5	-	-	-	-	MILL	190	5	5.8	20

(36)

第2表

実施例	($\frac{S}{D}$) × (充填材割合)	ρ_{20}	ρ_p	T _{2*}	T ₃	T _{pP}
1A	0.12	6.5×10 ⁻¹	4.2×10 ⁴	125	139	144
1B	0.12	1.3×10 ⁰	>1.7×10 ⁶	120	132	>145
2	1.32	3.6×10 ⁰	5.1×10 ²	105	127	137
3	1.32	5.8×10 ⁰	5.3×10 ⁵	87	124	137
4	0.15	8.0×10 ⁻¹	2.4×10 ³	113	130	142
5	0.15	9.0×10 ⁻¹	2.2×10 ⁵	97	130	138
6	1.08	5.8×10 ⁰	>2.0×10 ⁶	110	130	>137
7	1.08	5.1×10 ⁰	>1.5×10 ⁶	100	125	>137
8	0.31	9.0×10 ⁻¹	1.7×10 ⁶	97	123	>150
9	0.31	1.1×10 ⁰	2.1×10 ³	123	136	145
10	0.88	1.9×10 ⁰	1.1×10 ⁶	118	131	>160
11	0.28	5.9×10 ⁰	>1.4×10 ⁶	105	125	>130
12	0.33	5.6×10 ⁰	>1.6×10 ⁶	110	131	>140
13	0.33	1.2×10 ¹	9.4×10 ⁵	110	130	>160
14	0.17	4.5×10 ⁻¹	8.9×10 ²	130	134	140
15	0.17	6.9×10 ⁻¹	1.7×10 ⁴	123	126	>160
16	0.33	2.9×10 ⁰	9.5×10 ⁵	81	85	>175

(37)

第2表(つづき)

実施例	$(\frac{S}{D}) \times \left(\frac{\text{充填物体積}}{\text{ポリマー体積}} \right)$	$\rho_{2,0}$	ρ_p	$T_{2,x}$	T_4	$T_{\rho,p}$
3.4	0.17	7.9×10 ⁰	>1.9×10 ⁶	11.2	13.0	>13.8
3.5	0.20	1.6×10 ⁰	2.1×10 ⁴	12.0	13.8	15.0
3.6	0.20	4.0×10 ⁰	1.9×10 ⁵	11.5	13.1	>17.5
3.7	0.07	5.8×10 ⁰	>1.7×10 ⁵	12.8	13.6	>17.5
3.8	0.07	8.2×10 ⁰	1.2×10 ⁵	13.1	13.4	>17.5
3.9	0.23	1.5×10 ¹	2.6×10 ³	8.7	12.5	13.8
4.0	0.23	5.7×10 ¹	1.9×10 ⁵	9.0	12.4	13.8
4.1	0.18	5.1×10 ⁰	>1.6×10 ⁶	11.2	13.0	>13.8
4.2	0.18	3.8×10 ⁰	>1.5×10 ⁶	11.7	12.8	>14.0
4.3	1.23.4	9.1×10 ⁰	6.4×10 ¹	12.2	11.7	14.0
4.4	1.23.4	2.2×10 ¹	1.9×10 ²	11.8	12.0	13.5
4.5	1.23.4	1.6×10 ¹	1.8×10 ²	12.4	14.0	>14.0
4.6	1.23.4	2.5×10 ¹	3.8×10 ²	12.5	12.3	14.0
4.7	3.1.3	1.7×10 ⁰	4.3×10 ⁰	13.9	12.7	14.2
4.8	3.1.3	2.5×10 ⁰	6.0×10 ⁰	13.7	12.2	>17.5
4.9	3.1.3	2.4×10 ⁰	6.5×10 ⁰	13.8	13.0	14.3
5.0	3.1.3	2.7×10 ⁰	8.2×10 ⁰	13.5	12.5	13.9

第2表(つづき)

実施例	$(\frac{S}{D}) \times \left(\frac{\text{充填物体積}}{\text{ポリマー体積}} \right)$	$\rho_{2,0}$	ρ_p	$T_{2,x}$	T_4	$T_{\rho,p}$
3.4	0.17	7.9×10 ⁰	>1.9×10 ⁶	11.2	13.0	>13.8
3.5	0.20	1.6×10 ⁰	2.1×10 ⁴	12.0	13.8	15.0
3.6	0.20	4.0×10 ⁰	1.9×10 ⁵	11.5	13.1	>17.5
3.7	0.07	5.8×10 ⁰	>1.7×10 ⁵	12.8	13.6	>17.5
3.8	0.07	8.2×10 ⁰	1.2×10 ⁵	13.1	13.4	>17.5
3.9	0.23	1.5×10 ¹	2.6×10 ³	8.7	12.5	13.8
4.0	0.23	5.7×10 ¹	1.9×10 ⁵	9.0	12.4	13.8
4.1	0.18	5.1×10 ⁰	>1.6×10 ⁶	11.2	13.0	>13.8
4.2	0.18	3.8×10 ⁰	>1.5×10 ⁶	11.7	12.8	>14.0
4.3	1.23.4	9.1×10 ⁰	6.4×10 ¹	12.2	11.7	14.0
4.4	1.23.4	2.2×10 ¹	1.9×10 ²	11.8	12.0	13.5
4.5	1.23.4	1.6×10 ¹	1.8×10 ²	12.4	14.0	>14.0
4.6	1.23.4	2.5×10 ¹	3.8×10 ²	12.5	12.3	14.0
4.7	3.1.3	1.7×10 ⁰	4.3×10 ⁰	13.9	12.7	14.2
4.8	3.1.3	2.5×10 ⁰	6.0×10 ⁰	13.7	12.2	>17.5
4.9	3.1.3	2.4×10 ⁰	6.5×10 ⁰	13.8	13.0	14.3
5.0	3.1.3	2.7×10 ⁰	8.2×10 ⁰	13.5	12.5	13.9

第2表(つづき)

実施例	$(\frac{S}{D}) \times \left(\frac{\text{塑性材体積}}{\text{ボリヤー体積}} \right)$	ρ_{20}	ρ_P	T_{2x}	T_1	T_{ρ_P}
6.8	0.23	1.6×10^0	2.5×10^3	7.5	1.00	1.20
6.9	0.23	2.1×10^0	4.8×10^4	7.5	9.3	>1.80
7.0	0.23	2.4×10^0	3.2×10^3	1.20	1.42	1.83
7.1	0.23	3.8×10^0	3.3×10^3	1.15	1.36	1.66
7.2	0.30	3.4×10^0	9.3×10^3	1.15	1.45	1.66
7.3	0.30	2.1×10^1	1.8×10^6	1.05	1.98	>1.61
7.4	0.23	2.6×10^0	4.0×10^3	5.0	5.5	6.1
7.5	0.23	2.6×10^0	5.7×10^3	5.0	5.5	6.1
7.6	0.33	7.1×10^0	1.7×10^5	1.05	1.28	>1.60
7.7	0.33	6.6×10^0	1.5×10^6	1.05	1.27	>1.95
7.8	0.33	2.9×10^0	9.5×10^5	8.1	8.5	>1.75
7.9	0.33	5.8×10^0	1.7×10^6	1.20	1.29	1.40
8.0	1.50	9.1×10^0	3.6×10^3	1.10	1.29	>1.60
8.1	1.50	1.5×10^1	3.6×10^4	1.10	1.30	>1.60
8.2	0.33	7.1×10^0	$>1.8 \times 10^6$	1.08	1.25	>1.35
8.3	0.33	7.1×10^0	$>1.7 \times 10^6$	1.10	1.25	>1.37
8.4	0.25	8.6×10^{-1}	8.6×10^2	1.12	1.32	1.40

第2表(つづき)

実施例	$(\frac{S}{D}) \times \left(\frac{\text{塑性材体積}}{\text{ボリヤー体積}} \right)$	ρ_{20}	ρ_P	T_{2x}	T_1	T_{ρ_P}
5.1	0.18	4.6×10^0	$>2.0 \times 10^6$	1.09	1.28	>1.36
5.2	0.18	1.5×10^1	$>1.8 \times 10^6$	9.5	1.26	>1.37
5.3	0.24	1.9×10^0	5.8×10^3	7.5	8.7	1.21
5.4	0.24	5.0×10^0	$>1.7 \times 10^6$	7.8	9.9	>1.75
5.5	0.22	2.2×10^0	3.4×10^3	6.5	8.5	1.15
5.6	0.22	3.6×10^0	2.2×10^4	6.7	8.3	>1.75
5.7	0.28	4.3×10^0	$>1.4 \times 10^6$	1.04	1.29	>1.40
5.8	0.28	2.3×10^0	3.6×10^2	1.01	1.20	1.40
5.9	0.28	3.6×10^0	7.7×10^2	1.03	1.25	>1.75
6.0	0.10	1.3×10^0	2.2×10^4	1.17	1.38	1.45
6.1	0.10	1.9×10^0	$>2.2 \times 10^6$	1.17	1.29	>1.75
6.2	0.23	1.7×10^0	1.7×10^4	1.00	1.14	1.30
6.3	0.23	2.6×10^0	4.3×10^5	1.00	1.14	>1.80
6.4	0.29	2.4×10^0	1.7×10^4	5.9	8.5	1.08
6.5	0.29	2.5×10^0	5.6×10^3	8.7	8.2	>1.80
6.6	0.22	1.5×10^0	3.1×10^4	1.26	1.32	1.44
6.7	0.22	1.6×10^0	4.2×10^4	1.16	1.31	1.39

第2表(つづき)

実施例	$(\frac{S}{D}) \times \left(\frac{\text{充填材体積}}{\text{ポリマー体積}} \right)$	ρ_{20}	ρ_p	T_{20}	T_s	T_{ρ_p}
85	0.25	1.4×10^0	4.3×10^3	110	125	>160
86	1.02	7.4×10^{-1}	6.9×10^1	120	130	140
87	1.02	9.4×10^{-1}	5.2×10^2	105	125	140
88	1.92	1.9×10^0	1.9×10^1	125	127	140
89	1.92	2.0×10^{-1}	2.2×10^5	125	125	>160
90	0.14	6.0×10^{-1}	1.5×10^3	122	131	140
91	0.14	1.4×10^0	$>1.5 \times 10^6$	110	127	>155
92	0.17	4.5×10^{-1}	8.9×10^2	130	134	140
93	0.17	6.9×10^{-1}	1.7×10^4	123	126	>160
94	0.49	3.0×10^1	1.0×10^5	90	125	140
95	0.49	4.4×10^2	1.6×10^6	80	116	>135

第3表

実施例	劣化条件		初期性能		最終性能		2時間後		9時間後	
	ρ_T	T	ρ_{20}	ρ_p	ρ_{20}	ρ_p	ρ	変化率 (%)	ρ	変化率 (%)
1A	2.0×10^4	140	8.3×10^{-1}	4.2×10^4	5.8×10^0	1.7×10^6	8.4×10^{-1}	1	1.1×10^0	1
2	5.2×10^2	130	1.6×10^1	5.1×10^2	1.4×10^1	1.0×10^2	1.6×10^1	0	1.5×10^1	6
3	1.6×10^4	130	5.9×10^0	5.3×10^5	1.4×10^1	$>1.1 \times 10^6$	5.6×10^0	5	6.6×10^0	12
4	6.5×10^2	130	4.0×10^0	2.4×10^3	3.2×10^0	2.1×10^1	4.0×10^0	0	3.8×10^0	0
5	1.4×10^6	130	1.3×10^1	2.2×10^5	2.0×10^1	2.2×10^5	1.5×10^1	15	1.7×10^1	30
7	1.8×10^5	130	7.5×10^0	$>1.5 \times 10^6$	1.3×10^1	5.0×10^5	7.6×10^0	1	9.1×10^0	21
8	8.3×10^2	130	4.5×10^0	1.7×10^6	3.4×10^0	1.6×10^1	4.5×10^0	0	4.0×10^0	11
9	2.1×10^6	130	7.3×10^0	2.1×10^3	1.4×10^1	6.0×10^5	8.5×10^0	16	9.4×10^0	29
10	1.1×10^2	130	2.8×10^0	1.1×10^6	2.7×10^0	1.1×10^2	3.0×10^0	7	2.9×10^0	4
11	1.4×10^6	130	5.7×10^0	$>1.4 \times 10^6$	9.9×10^0	3.2×10^5	6.7×10^0	18	7.1×10^0	24
12	1.6×10^6	130	4.5×10^0	$>1.6 \times 10^6$	7.5×10^0	9.5×10^5	5.2×10^0	16	5.6×10^0	24
13	2.3×10^5	130	9.4×10^0	9.4×10^5	1.5×10^1	1.5×10^4	1.2×10^1	28	1.3×10^1	38
29	3.0×10^4	140	1.5×10^0	8.5×10^4	3.1×10^0	$>1.6 \times 10^6$	1.6×10^0	7	1.8×10^0	20
33	$>1.9 \times 10^6$	140	3.8×10^0	$>1.9 \times 10^6$	8.5×10^0	$>1.9 \times 10^6$	4.2×10^0	11	9.4×10^0	147
35	3.1×10^3	140	1.6×10^0	2.1×10^4	3.3×10^0	2.6×10^5	1.5×10^0	6	1.7×10^0	6
40	3.3×10^2	130	1.6×10^0	1.9×10^5	8.7×10^0	2.1×10^3	2.0×10^0	25	2.5×10^0	56
41	7.5×10^4	130	4.4×10^0	$>1.6 \times 10^6$	6.4×10^0	1.5×10^2	4.9×10^0	11	5.3×10^0	20
42	7.0×10^4	130	3.3×10^1	$>1.5 \times 10^6$	4.4×10^0	4.4×10^3	3.6×10^0	9	3.8×10^0	18
51	2.7×10^2	130	1.9×10^0	$>2.0 \times 10^6$	2.0×10^0	3.0×10^1	2.0×10^0	5	2.0×10^0	5
52	3.2×10^3	130	7.1×10^0	$>1.8 \times 10^6$	7.0×10^0	1.6×10^3	6.9×10^0	3	7.0×10^0	2
62	1.9×10^4	140	1.7×10^0	2.5×10^4	3.7×10^0	$>1.0 \times 10^5$	2.2×10^4	29	2.4×10^0	41

(第3表つづき)

実施例	劣化条件		初期性能		最終性能		2時間後		9時間後	
	ρ_T	T	ρ_{20}	ρ_ρ	ρ_{20}	ρ_ρ	ρ	変化率 (%)	ρ	変化率 (%)
63	3.3×10^5	140	2.6×10^0	4.3×10^5	4.6×10^0	$>2.0 \times 10^6$	3.1×10^0	19	3.7×10^0	42
64	5.4×10^3	140	2.4×10^0	1.7×10^4	6.6×10^0	$>3.3 \times 10^3$	3.0×10^0	25	3.6×10^0	25
65	5.9×10^2	140	2.5×10^0	5.6×10^3	4.6×10^0	$>2.7 \times 10^2$	3.3×10^0	32	3.9×10^0	56
66	2.2×10^4	140	1.5×10^0	3.1×10^4	1.3×10^1	7.4×10^4	8.4×10^0	460	6.2×10^0	313
67	6.9×10^4	140	1.6×10^0	4.2×10^4	3.2×10^0	2.2×10^1	6.1×10^{-1}	61	3.4×10^{-1}	79
68	5.6×10^3	140	1.6×10^0	2.5×10^3	3.1×10^0	1.4×10^4	2.0×10^0	25	2.3×10^0	44
69	9.0×10^2	140	2.7×10^0	4.8×10^4	5.3×10^0	1.8×10^4	2.7×10^0	29	3.0×10^0	43
76	1.5×10^4	130	5.9×10^0	1.7×10^5	7.0×10^0	4.3×10^3	6.6×10^0	12	6.7×10^0	14
80	1.5×10^3	130	9.1×10^0	3.5×10^3	9.1×10^0	3.3×10^2	9.1×10^0	0	9.1×10^0	0
81	5.2×10^3	130	1.3×10^1	3.6×10^4	1.3×10^1	$>6.9 \times 10^2$	1.3×10^1	0	1.3×10^1	0
82	1.4×10^5	130	5.8×10^0	$>1.6 \times 10^6$	7.6×10^0	$>1.4 \times 10^2$	6.2×10^0	7	6.7×10^0	16
83	3.4×10^5	130	7.1×10^0	$>1.7 \times 10^6$	9.2×10^0	2.5×10^3	7.4×10^0	4	7.8×10^0	10
85	2.9×10^3	140	1.4×10^0	4.3×10^3	2.2×10^0	5.1×10^3	1.5×10^0	7	1.7×10^0	21
89	8.6×10^1	140	2.2×10^0	2.2×10^5	2.6×10^0	$>8.4 \times 10^1$	2.2×10^0	0	2.2×10^0	0
90	8.4×10^2	140	1.3×10^0	1.5×10^3	3.9×10^0	7.6×10^3	2.2×10^0	69	2.9×10^0	123
91	3.0×10^5	140	2.0×10^0	$>1.5 \times 10^6$	2.7×10^0	1.1×10^6	3.1×10^0	55	4.3×10^0	115
93	5.2×10^4	140	6.9×10^{-1}	1.7×10^4	1.0×10^0	1.3×10^3	6.9×10^{-1}	0	8.3×10^{-1}	20

(44)

(第3表つづき)

実施例	27時間後		46時間後		52時間後		73時間後	
	ρ	変化率 (%)						
1*	1.2×10^0	44	1.8×10^0	116			5.8×10^0	598
2	1.4×10^1	12			1.4×10^1	12		
3	9.9×10^0	68			1.4×10^1	137		
4	3.6×10^0	10			3.2×10^0	20		
5	2.2×10^1	69			2.7×10^1	107		
7	1.1×10^1	47			1.3×10^1	73		
8	3.8×10^0	16			3.4×10^0	24		
9	1.1×10^1	51			1.4×10^1	92		
10	2.8×10^0	3			2.7×10^0	2		
11	8.5×10^0	49			9.9×10^0	74		
12	6.7×10^0	49			7.5×10^0	67		
13	1.4×10^1	49			1.5×10^1	59		
29	2.3×10^0	53	2.8×10^0	87			3.1×10^0	106
33	6.0×10^0	58	7.4×10^0	95			8.5×10^0	123
35	2.0×10^0	25	2.5×10^0	56			3.3×10^0	106
40	2.8×10^0	75			4.7×10^0	193		
41	6.1×10^0	39			6.4×10^0	45		
42	4.4×10^0	86			4.4×10^0	86		
51	2.1×10^0	10			2.0×10^0	5		
52	7.0×10^0	2			7.0×10^0	2		
62	3.7×10^0	117	4.2×10^0	147			3.7×10^0	117

(45)

(第3表つづき)

実施例	27時間後		46時間後		52時間後		73時間後	
	ρ	変化率(%)	ρ	変化率(%)	ρ	変化率(%)	ρ	変化率(%)
63	5.0×10^0	92	5.6×10^0	115			4.6×10^0	77
64	5.1×10^0	112	5.9×10^0	145			6.5×10^0	175
65	5.1×10^0	104	5.2×10^0	108			4.6×10^0	84
66	1.3×10^1	767	1.0×10^1	566			1.3×10^1	767
67	4.6×10^{-1}	71	3.5×10^0	118			3.2×10^0	100
68	2.7×10^0	69	3.1×10^0	94			3.1×10^0	94
69	3.8×10^0	81	4.0×10^0	90			5.3×1.0^0	152
76	7.1×10^0	20			7.0×10^0	19		
80	9.1×10^0	0			9.1×10^0	0		
81	1.3×10^1	0			1.3×10^1	0		
82	7.6×10^0	31			7.6×10^0	31		
83	8.4×10^0	18			9.2×10^0	29		
85	2.0×10^0	43	2.2×10^0	57			2.2×10^0	57
89	2.7×10^0	23	3.0×10^0	36			2.6×10^0	18
90	3.4×10^0	161	5.2×10^0	300			3.9×10^0	200
91	5.0×10^0	150	2.7×10^0	35			2.7×10^0	35
93	1.0×10^0	45	1.0×10^0	45			1.0×10^0	45

(46)

第4表

実施例	0	5時間後		10時間後		20時間後		30時間後		50時間後	
	ρ	ρ	変化率(%)								
16	1.5	—	—	1.6	7	1.8	20	1.9	27	2.1	40
40	1.5	—	—	1.7	13	1.9	27	—	—	2.2	47
52	3.0	4.8	60	6.4	113	8.8	193	10.0	233	—	—
54	3.5	3.7	6	—	—	3.8	9	4.0	14	5.2	49
56	3.7	—	—	5.0	35	5.5	49	5.9	59	6.5	76

第5表

実施例	0	5時間後		10時間後		20時間後		30時間後		50時間後	
	ρ	ρ	変化率(%)								
16	1.97	2.22	12	2.51	27	3.51	78	5.30	169	11.9	504
40	1.41	4.40	212	19.9	1311	54.3	3751	217	15290	—	—
54	2.63	3.15	20	3.16	20	3.35	27	4.05	54	5.67	116
56	3.07	3.39	10	3.43	12	3.61	18	4.03	31	5.17	68
63	2.86	3.84	34	7.67	168	30.2	756	69.8	2340	185	6368
65	1.82	2.46	35	2.47	36	259	42	3.12	71	3.60	98
85	1.24	2.97	139	8.53	587	19.6	1480	28.5	2198	98.9	7875
89	1.89	最初の電圧	上昇で燃焼	—	—	—	—	—	—	—	—
91	0.82	2.91	209	9.26	1029	13.6	1559	45.7	5473	597	72705
93	0.59	0.96	63	1.34	127	225	281	7.05	1093	13.4	2171

(47)

第1頁の続き

⑦発明者 アラン・ジエフリー・ゴツチヤ

アメリカ合衆国95070カリフオ
ルニア・サラトガ・カントリ・
スクワイヤ・レーン12260番